·解析评价·

春节燃放烟花爆竹对南京气溶胶细粒子的影响

陆晓波[1,2],傅寅[1,2],张予燕[1,2],喻义勇[1,2],束宇[3],孙娟[1,2],窦艳艳[1,2]
(1.南京市环境监测中心站,江苏　南京　210013;2.江苏省环境保护城市空气环境污染预警监测重点实验室,江苏　南京　210013;3.南京市气象局,江苏　南京　210009)

摘　要:根据南京城区草场门与远郊固城湖大气观测点 $PM_{2.5}$ 质量浓度及组分监测结果,分析了 2012 年春节期间烟花爆竹燃放对城市气溶胶细粒子的影响。结果表明,春节除夕和初五烟花爆竹集中燃放时段,草场门观测点 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 均出现同步异常突升,且细颗粒物占比较大,$PM_{2.5}$ 最大峰值同比远郊固城湖观测点分别高出 2.79 倍和 6.02 倍;$PM_{2.5}$ 各化学组分中,城区草场门观测点水溶性离子 K^+、Cl^- 和 SO_4^{2+} 以及微量元素 K、Al、Mg、Fe、Ba 等值同比远郊固城湖明显偏高,春节烟花爆竹燃放对南京城区空气质量影响显著。

关键词:燃放烟花爆竹;细颗粒物;化学组分;南京
中图分类号:X513　　**文献标识码**:B　　**文章编号**:1674 - 6732(2014)04 - 0033 - 06

Effect of Firecracker Setting-off on the Fine Particle Pollution in Nanjing during the Spring Festival

LU Xiao-bo[1,2], FU Yin[1,2], ZHANG Yu-yan[1,2], YU Yi-yong[1,2], SHU Yu[3], SUN Juan[1,2], DOU Yan-yan[1,2]

(1. *Nanjing Environmental Monitoring Central Station, Nanjing, Jiangsu* 210013, *China*; 2. *Key Laboratory of Air Pollution Alter and Monitoring, Jiangsu Environmental Protection City, Nanjing, Jiangsu* 210013, *China*; 3. *Nanjing Meteorological Bureau, Nanjing, Jiangsu* 210009, *China*)

Abstract: The study analysed the effect of firecracker setting-off on the fine particle pollution in city during the Spring Festival, based on the data of the mass concentration and the component of $PM_{2.5}$ on Caochangmen(CCM) monitoring station in urban Nanjing and Guchenghu(GCH) monitoring station in suburb Nanjing. The results indicated that, during the firecracker setting-off on the New Year's Eve and the 5th of Jan. In the lunar calendar period, the mass concentration of $PM_{2.5}$ rose abnormally on CCM station, and its actually hourly maximum concentration were 2.79 and 6.02 times higher than the concentration on GCH station. The concentration of water-soluble ions(K^+, Cl^-, SO_4^{2+}) and the elements(K, Al, Mg, Fe, Ba) of $PM_{2.5}$ on CCM station were higher than the concentration on GCH station. As a result, the firecracker setting-off can dramatically affect the air quality in urban Nanjing during the Spring Festival.

Key words: Firecracker setting-off; Fine particle; Chemical compositions; Nanjing

关于烟花爆竹燃放对空气质量的影响,国内外开展了一些相关的研究。文献[1 - 2]对北京、西安春节期间大气污染特征分析发现,烟花爆竹燃放对近地面污染物质量浓度的短时贡献可大大超出现有污染源的贡献,尤其是燃放导致的细颗粒排放远远高于粗颗粒,使得空气中 PM_{10}、$PM_{2.5}$、SO_2 和 NO_2 等质量浓度的上升,造成严重的大气污染。文献[3 - 5]对颗粒物离子组分研究表明,春节烟花爆竹燃放时段,$PM_{2.5}$ 中的水溶性离子 Cl^-、K^+ 和 SO_4^{2-} 等浓度会急速上升,且 K^+、Cl^- 与 Mg^{2+} 表现出较高的相关性,并佐证了这些现象的发生与烟花爆竹中氧化剂、还原剂等组分的燃烧释放有关。文献[6 - 8]对颗粒物中微量元素分析研究均发现燃

收稿日期:2014 - 04 - 16;**修订日期**:2014 - 06 - 18

基金项目:江苏省"蓝天工程"大气专项;"十二五"国家科技支撑计划重大专项基金资助项目(2011BAK21B03);江苏省科技支撑计划专项基金资助项目(BE2012771)。

作者简介:陆晓波(1981—),男,工程师,硕士,主要研究方向为空气质量监测与评价,空气质量预测预报。

放烟花爆竹可导致元素中 K、Mg、A1、Fe、Ti、Ba、Sr 等浓度的升高,这些成分很可能来自烟花爆竹中制造焰火效果的金属粉末。文献[9]研究了燃放烟花爆竹对大气颗粒物中多环芳烃污染特征,发现燃放期 PM_{10}中多环芳烃质量浓度是 TSP 质量浓度的 1.73 倍,表明多环芳烃更容易沉积在相对较细的 PM_{10}中。文献[10]通过分析燃放烟花爆竹产生的大气有机污染物,发现烟雾型烟花燃放能产生 24 种有毒大气污染物,分属于呋喃、醛酮、芳烃、醇酯和酚 4 类。由此可见,烟花爆竹燃放不仅对空气质量产生严重影响,且其产生的各种污染成分会对健康产生影响。

目前的研究多是基于单个站点的在线监测及采样分析结果。现根据 2012 年春节期间南京城区草场门和远郊固城湖观测点大气细颗粒物同步监测与采样分析结果,对烟花爆竹集中燃放时段 2 个观测点同期结果进行对比分析,更为直观地反映烟花爆竹对城市空气质量的影响,为环境管理决策等提供技术依据。

1　研究方法

1.1　监测采样

城区观测点选取位于主城区范围的草场门空气自动监测站,该站点周边存在部分居民小区,春节期间易受到烟花爆竹燃放影响。远郊观测点选取位于南郊高淳的固城湖生态观测站,该点受人为活动影响较小,

作为南京城市空气质量的清洁对照点,春节期间基本不受到烟花爆竹影响。

气溶胶细粒子监测主要采用美国热电公司的振荡天平法 R&P 1405D 系列大气颗粒物监测仪,对细颗粒物($PM_{2.5}$)质量浓度进行连续在线监测。于 2012 年 1 月 19 日—31 日,分别在草场门和固城湖观测点进行 $PM_{2.5}$化学组分手工采样,采样设备分别为青岛崂山电子总厂生产的 KC－16A 型和武汉天虹公司 TH－16A 型四通道颗粒物采样器,滤膜采用 Teflon 膜和石英膜,每天连续采集 22 h(14:00至次日 12:00)。石英膜采集的样品用于分析水溶性离子(SO_4^{2-}、NO_3^-、Cl^-、F^-、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}、Na^+)和碳元素(OC、EC)组分,Teflon 膜采集的样品用于分析微量金属元素。

1.2　样品分析

水溶性离子组分分析由南京市环境监测中心站完成,分析仪器为戴安 ICS－1500 型离子色谱仪,NH_4^+ 的分析方法为纳氏试剂分光光度法,采用 TU 1810 紫外分光光度计。碳元素组分分析委托中科院地球环境研究所进行,分析项目包括 EC、OC、TC,采用美国沙漠所 DRI(Desert Research institute)开发研制的 DRI Model 2001A 热光碳分析仪进行定量测量。微量元素组分分析委托国土资源部南京矿产资源监督检测中心进行,采用等离子体质谱仪(X7ICP－MS)和全谱等离子直读光谱仪,对 $PM_{2.5}$中的 Cu、Zn、Pb、Si 等 20 多种元素进行分析。

2　结果与分析

2.1　$PM_{2.5}$质量浓度变化特征分析

2012 年 1 月 19 日—31 日南京市草场门观测点 $PM_{2.5}$和 PM_{10}小时值变化曲线见图 1;草场门与固城湖观测点 $PM_{2.5}$小时值变化曲线见图 2。

由图 1、图 2 可见,草场门观测点 $PM_{2.5}$值分别在 1 月 22 日(除夕)夜间至 23 日(农历初一)凌晨时段以及 1 月 27 日(农历初五)凌晨至上午时段出现异常升高,这 2 个时段恰为春节除夕辞旧迎新及初五迎财神习俗等烟花爆竹集中燃放时段,而固城湖观测点 $PM_{2.5}$值变化在这 2 个时段内未出现异常状况。其余非集中燃放时段内,$PM_{2.5}$浓度变化虽有波动,但最大小时值 $<150\ \mu g/m^3$,相比集中燃放时段出现的浓度峰值明显较低。同时,草场门与固城湖观测点的 $PM_{2.5}$值及变化趋势较为一致,这可能由于临近春节或假期期间,由于本地工业企业停产或减产、城市交通流量减少及城区工地停工等,城区主要污染源贡献相比非节假日期间总体下降,从而导致春节假期及前后时段城区与远郊 $PM_{2.5}$污染水平差异较小的状况特征。

从除夕 18:00 起,草场门观测点的 $PM_{2.5}$和 PM_{10}值均出现同步上升趋势,在年初一 01:00 达到峰值,$PM_{2.5}$小时值达 $322\ \mu g/m^3$,同比远郊固城湖观测点的 $85\mu g/m^3$ 高出 2.79 倍,瞬时空气污染状况严重,草场门观测点 PM_{10}峰值 $440\ \mu g/m^3$,$\rho(PM_{2.5})/\rho(PM_{10})$为 73%,表明颗粒物中细粒子比重较大。而从年初一 02:00 起,随着烟花爆竹燃放减少,$PM_{2.5}$和 PM_{10}值迅速下降,很快恢复正常值。依据《环境空气质量标准》(GB 3095—2012),从除夕 12:00 至年初一 12:00 草场门观测点 $PM_{2.5}$值虽然短时异常升高,但 24 h 均值为 $72\ \mu g/m^3$,未超过 $75\ \mu g/m^3$ 的二级标准水平。

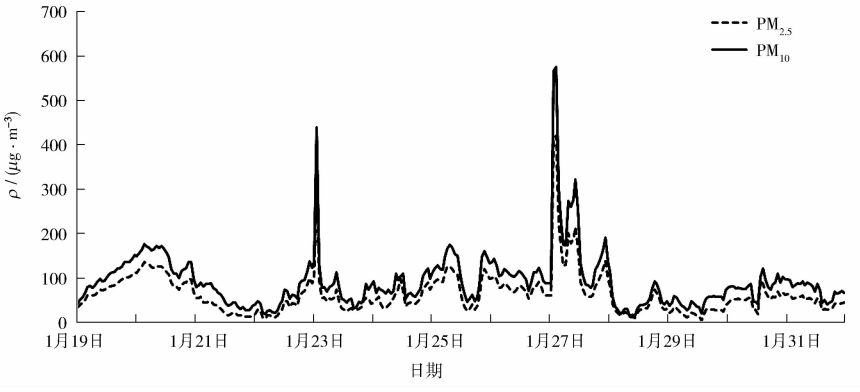

图 1　南京市草场门观测点 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 小时值变化曲线

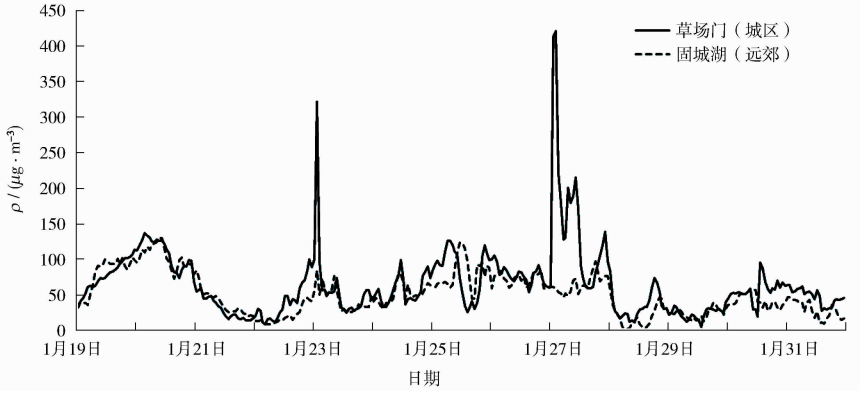

图 2　南京市草场门与固城湖观测点 $PM_{2.5}$ 小时值变化曲线

另一个烟花爆竹燃放影响时段从年初五01:00开始，草场门观测点的 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 小时值同步突升，分别达到 567 μg/m³ 和 413 μg/m³，较前一时刻分别上升了 5.30 倍和 5.67 倍，峰值均出现在02:00，$PM_{2.5}$ 最大小时值达 421 μg/m³，同比远郊固城湖观测点的 60 μg/m³ 高出 6.02 倍，PM_{10} 最大小时值达 575 μg/m³，$\rho(PM_{2.5})/\rho(PM_{10})$ 为 73%，表明颗粒物中细粒子比重较大。从 03:00 起，由于烟花爆竹燃放减少，$PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 值均呈下降趋势，从07:00 起，再次受爆竹燃放影响，$PM_{2.5}$ 值有所上升，10:00 峰值达 215 μg/m³，同比远郊固城湖观测点的 73 μg/m³ 高出 1.95 倍。当日 14:00 至 17:00，$PM_{2.5}$ 值下降并维持在 60 μg/m³ 水平，夜间再次出现峰值，但 $PM_{2.5}$ 值明显低于 02:00 和 10:00 的峰值。年初六凌晨起，$PM_{2.5}$ 持续下降，04:00 最低降至 17 μg/m³，年初五的烟花爆竹燃放影响基本结束。从年初五 00:00 至 24:00 城区草场门观测点 $PM_{2.5}$ 24 h 均值为 148 μg/m³，超过二级标准水平 0.97 倍。

2 次烟花爆竹集中燃放时段表示出的空气污染共同特征是 $PM_{2.5}$ 值均出现短时突升的状况，且颗粒物中细粒子比重较大；不同点在于 2 次过程中 $PM_{2.5}$ 最大峰值及高浓度持续时间有所差异，年初五的污染程度相比除夕至初一较重，且年初一凌晨污染持续时间极短，而年初五污染持续时间相对较长，这一方面与烟花爆竹燃放量多少有关，更重要是与当时的气象条件及大气污染扩散形势有关，张小玲等[11]研究认为气象条件仍是影响春节期间整体空气质量的主要因素，特别是持续高浓度污染主要与小风、逆温、高湿等不利污染物扩散的稳定天气有关。

根据东亚地面天气图分析，年初一凌晨南京受较强冷空气过程影响，地面为大陆冷高压系统控制，风力较大，西北风 4 ~ 5 级，大气扩散条件较好，烟花爆竹燃放产生的污染物未能在大气中长时间积聚，很快清除和消散；而年初五凌晨南京主要为均压场控制，地面气压梯度弱，风力较小，西北风 1 ~ 2 级，大气扩散条件较差，污染物难以得到快速清除，从而造成

$PM_{2.5}$值异常偏高、污染持续时间较长。

2.2　$PM_{2.5}$化学组分对比分析

根据春节假期及前后时段在城区草场门和远郊固城湖观测点对 $PM_{2.5}$同步手工采样及化学组分分析结果，对比除夕至初一及初五 2 个烟花爆竹集中燃放时段城区与远郊 $PM_{2.5}$各化学组分中水溶性无机离子（SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+、Cl^-、F^-、K^+、Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}）、碳元素（OC、EC）及微量元素等质量浓度的空间差异，见图 3（a）（b）（c）（d）。

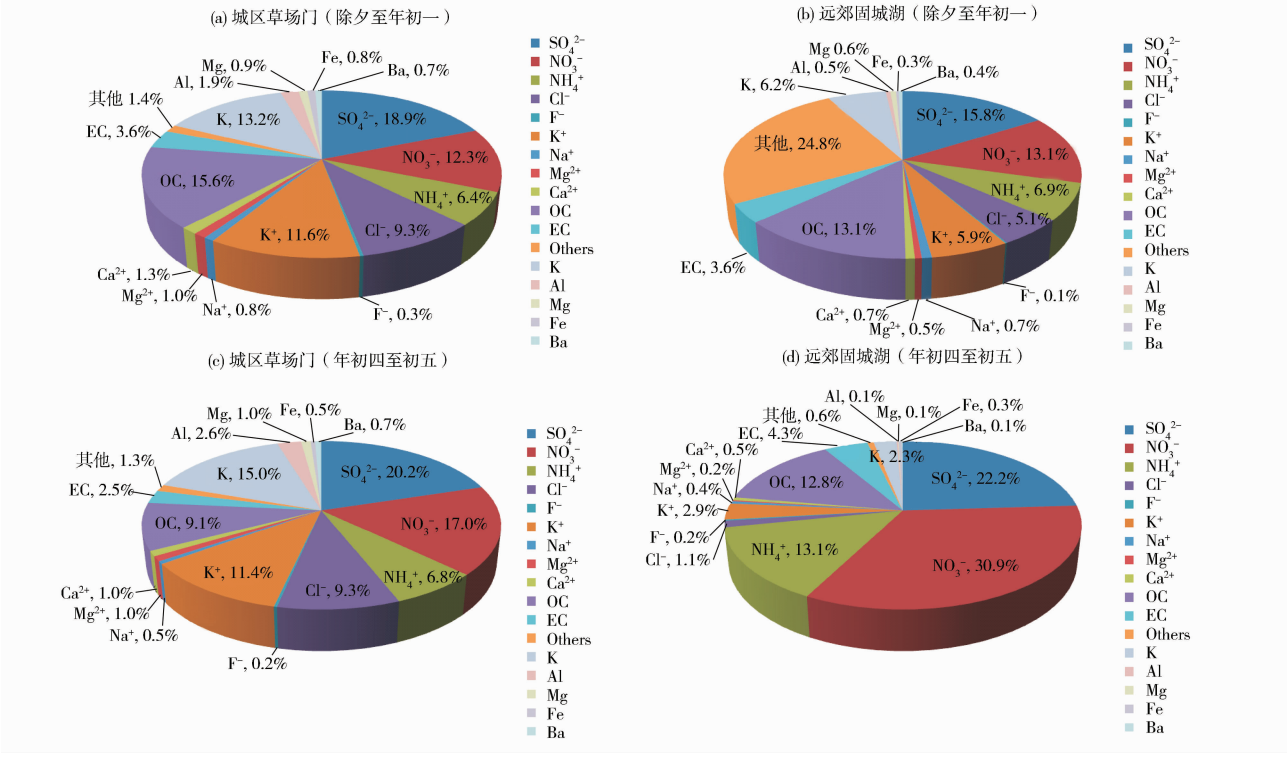

图 3　草场门与固城湖观测点 $PM_{2.5}$化学组分占比对比

由图 3 可见，除夕至年初一时段，城区草场门测点硫酸盐、有机碳占比略高于远郊固城湖，2 个测点硝酸盐、铵盐及元素碳占比相当，草场门测点水溶性离子 K^+、Cl^-及元素 K 占比明显高出近一倍；年初四至初五时段，草场门测点水溶性离子 K^+、Cl^-及元素 K 占比相比固城湖仍较高，而固城湖测点硝酸盐、铵盐和有机碳占比较大，表明烟花爆竹集中燃烧产生的一次成分对城区 $PM_{2.5}$化学组分占比贡献影响较大，而远郊固城湖测点 $PM_{2.5}$主要受二次无机气溶胶及有机物贡献的影响。

草场门与固城湖观测点 $PM_{2.5}$中水溶性离子值对比见图 4。由图 4 可见，2 个时段城区草场门观测点的 SO_4^{2-}、Cl^-、K^+、Na^+、Mg^{2+}和 Ca^{2+}离子值均高于远郊固城湖观测点，其中，差异较为显著的是 K^+、Cl^-和 SO_4^{2-}离子，除夕至初一时段城区草场门观测点的 K^+、Cl^-和 SO_4^{2-}离子值同比远郊固城湖分别高出 1.52 倍、1.36 倍和 0.54 倍；年初四至初五时段城区草场门观测点同比远郊固城湖分别高出 5.56 倍、12.35 倍和 0.50 倍，这主要与烟花爆竹中氧化剂、还原剂等组分的燃烧释放有关，此结果与秦玮[3]、沈建东[4]和周变红[5]等相关研究结论基本一致。而 Mg^{2+}和 Na^+离子值绝对量值相对较低，但 2 个观测点的值差异仍较为显著。此外，城区观测点 Ca^{2+}离子值相比偏高可能与城区工地较多，土壤尘及道路尘的贡献有关。

草场门与固城湖观测点气态 SO_2 小时值变化对比见图 5。由图 5 可见，除夕至年初一及年初四至初五时段，城区草场门测点 SO_2 值均高于远郊固城湖，且在年初一 00:00 及 08:00、年初五 00:00—01:00 及 09:00 草场门测点 SO_2 值变化均出现异常峰值，年初五 01:00 SO_2 小时值达 173 μg/m^3，而固城湖测点在同时段期间 SO_2 变化相对较小，未出

现明显的异常峰值,表明烟花爆竹燃放造成的硫酸盐离子值差异及气态 SO_2 异常升高可能与黑火药中含有硫磺有关。

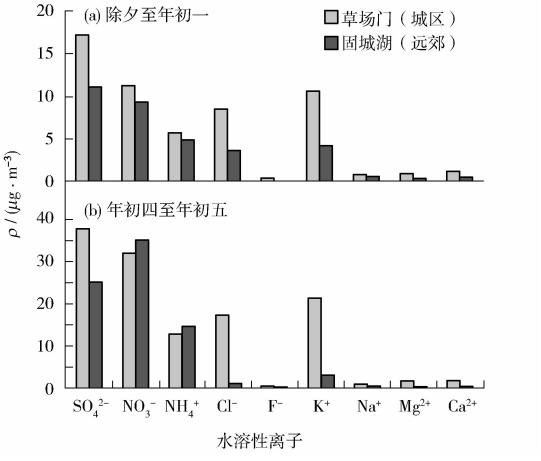

图 4　草场门与固城湖观测点 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子值对比

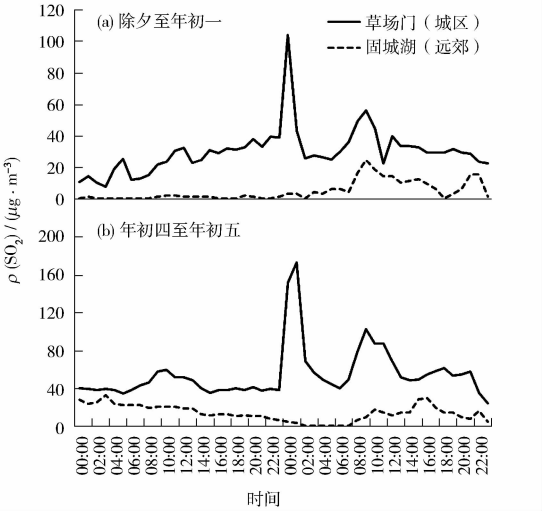

图 5　草场门与固城湖观测点气态 SO_2 小时值变化对比

2.2.1　碳元素

草场门与固城湖观测点 $PM_{2.5}$ 中有机碳、元素碳值对比见图 6。由图 6 可见,除夕至年初一时段,草场门观测点的 OC 和 EC 值相比固城湖分别高出 53% 和 18%,且草场门与固城湖观测点 OC 在 $PM_{2.5}$ 中占比分别为 15.6% 和 13.1%,EC 在 $PM_{2.5}$ 中占比均为 3.5%;年初四至初五时段,草场门观测点的 OC 值相比固城湖高出 29%,EC 相比固城湖略偏低 4%,且草场门与固城湖观测点 OC 在 $PM_{2.5}$ 中占比分别为 9.0% 和 12.7%,EC 在 $PM_{2.5}$ 中占比分别为 2.5% 和 4.3%。

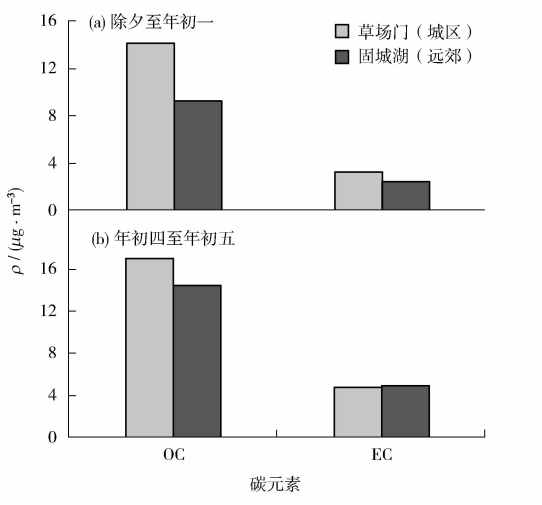

图 6　草场门与固城湖观测点 $PM_{2.5}$ 中有机碳、元素碳值对比

2 个烟花爆竹燃放时段,草场门观测的 OC 值虽高于远郊固城湖,但其差异相对较小,而 2 个观测点的 EC 值总体较为接近,且 OC 与 EC 在 $PM_{2.5}$ 中的占比相对较低,表明烟花爆竹燃放对 $PM_{2.5}$ 中碳元素组分的影响贡献相对较小。同样,周变红等[12]也通过对春节期间西安城区碳气溶胶的观测研究发现,燃放烟花爆竹虽然能增加细颗粒物的质量浓度,但对碳物质的贡献率不大。文献[13 – 14]研究表明,EC 主要是由生物质或化石燃料不完全燃烧直接排放的产物;OC 一部分来自各种燃料燃烧过程的直接排放,另一部分主要由挥发性有机物被大气中的臭氧以及 NO_3、OH 等自由基氧化而成,多以细颗粒形式存在。

2.2.2　微量元素

DABRINA 等[15]利用元素分析仪对休斯顿一个体育馆内燃放烟花产生的颗粒物研究后指出,烟花燃放产生的微粒主要由 K、S、Mg、Ti、Cl、Ca、Al、Sr、V、Zn、Mn、Pb 等元素构成;徐敬等[6]研究发现,燃放烟花爆竹导致 $PM_{2.5}$ 中 S、K、A1、Fe、Ti、Se 等元素浓度的升高。其中,S、K 元素偏高与烟花爆竹中的硫磺和钾盐的成分吻合,Al、Fe、Ti、Se 等金属元素则很可能来自烟花爆竹中制造焰火效果的金属粉末;洪也等[8]根据对春节期间沈阳城区大气

细颗粒浓度及来源分析发现,元素 Sr、Ba 和 K 在除夕夜的浓度远远高于平时,认为这与烟花爆竹有很直接的关系。草场门与固城湖观测点 $PM_{2.5}$ 中微量元素值对比见图 7。

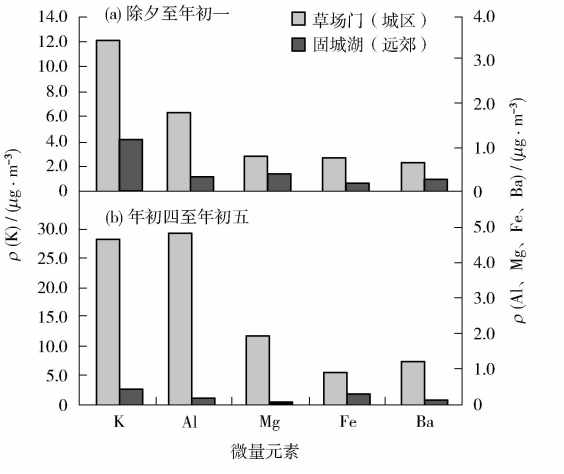

图 7　草场门与固城湖观测点 $PM_{2.5}$ 中微量元素值对比

由图 7 可见,除夕至年初一草场门测点元素总量为 17.3 μg/m³,同比固城湖测点高出 1.53 倍,年初四至初五草场门测点元素总量为 39.3 μg/m³,同比固城湖测点高出 9.04 倍。其中,城区草场门观测点 K 元素值最大,在所分析的 20 多种元素总量中占比均超过 60%,且相比烟花爆竹非集中燃放时段平均占比 30% 高出近 1 倍,其次为 Al、Mg、Fe、Ba 等,这 5 种元素占比累计超过 90%。对比城区与远郊观测点的微量元素浓度差异,除夕至年初一时段,城区草场门观测点的 K、Al、Mg、Fe、Ba 元素相比远郊固城湖分别高出 1.76 倍、4.03 倍、0.96 倍、2.89 倍和 1.30 倍;而年初四至初五时段,草场门观测点的 K、Al、Mg、Fe、Ba 元素相比远郊固城湖分别高出 9.76 倍、28.54 倍、25.82 倍、1.67 倍和 9.02 倍。由此可见,年初五烟花爆竹燃放对 $PM_{2.5}$ 中微量元素的影响相比除夕更为显现。

3　结论

(1)2012 年春节除夕和农历初五时段,烟花爆竹集中燃放对南京城区空气质量造成显著影响,使得大气中 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 值均出现同步异常突升的状况,其中,污染高峰时段,$\rho(PM_{2.5})/\rho(PM_{10})$ 达 73%,表现以细颗粒污染为主的特征。而 2 个时段中,草场门观测点的 $PM_{2.5}$ 最大峰值分别达到 322 μg/m³ 和 421 μg/m³,同比远郊固城湖观测点分别高出 2.79 倍和 6.02 倍。

(2)除夕和初五烟花爆竹集中燃放时段,城区草场门观测点 $PM_{2.5}$ 化学组分中的水溶性离子 K^+、Cl^-、SO_4^{2-} 以及微量元素 K、Al、Mg、Fe、Ba 等值同比远郊固城湖观测点异常偏高,这主要与烟花爆竹中含有的硫磺、无机盐及金属粉末等燃烧释放有关,而 2 个观测点有机碳和元素碳组分差异相对较小。

[参考文献]

[1] 李令军,李金香,辛连忠,等. 北京市春节期间大气污染分析[J]. 中国环境科学,2006,26(5):537 – 541.

[2] 王繁强,蔡新玲,周阿舒. 春节期间燃放烟花爆竹对西安市大气主要污染物质量浓度的影响[J]. 安全与环境学报,2008,8(1):82 – 86.

[3] 秦玮,葛顺,张祥志,等. 烟花燃放对空气中 $PM_{2.5}$ 及水溶性离子的影响研究[J]. 环境监控与预警,2013,5(3):1 – 4.

[4] 沈建东,何曦,焦荔,等. 在线连续监测春节燃放烟花爆竹对杭州 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子浓度的影响[J]. 中国无机分析化学,2012,2(增刊 1):3 – 4.

[5] 周变红,王格慧,张承中,等. 春节期间西安市南郊细颗粒物中水溶性离子的污染特征[J]. 环境化学,2013,32(3):498 – 504.

[6] 徐敬,丁国安,颜鹏,等. 燃放烟花爆竹对北京城区气溶胶细粒子的影响[J]. 安全与环境学报,2006,6(5):79 – 82.

[7] 王广华,林俊,姚剑,等. 上海市郊春节期间大气颗粒物及其组分的粒径分布[J]. 环境化学,2011,30(5):913 – 919.

[8] 洪也,周德平,马雁军,等. 沈阳城区春节期间大气细颗粒元素浓度及其来源[J]. 中国粉体技术,2010,16(1):23 – 27.

[9] 张宁,张翔,袁悦,等. 燃放烟花爆竹对大气颗粒物水溶性离子和多环芳烃污染特征研究[J]. 环境与安全学报,2010,10(6):105 – 109.

[10] 魏荣霞,周围,解迎双,等. TD/GC – MS 法分析燃放烟花爆竹产生的大气有机污染物[J]. 分析实验室,2013,32(3):98 – 102.

[11] 张小玲,徐敬,李腊平. 不同气象条件下烟花爆竹燃放对空气质量的影响研究[J]. 气象与环境学报,2008,24(4):6 – 12.

[12] 周变红,张承中,王格慧. 春节期间西安城区碳气溶胶污染特征研究[J]. 环境科学,2013,34(2):448 – 454.

[13] 郇宁,曾立民,邵敏. 气溶胶中有机碳及元素碳分析方法进展[J]. 北京大学学报:自然科学版,2005,41(6):957 – 964.

[14] 段凤魁,贺克斌,刘咸德,等. 含碳气溶胶研究进展:有机碳和元素碳[J]. 环境工程学报,2007,1(8):1 – 8.

[15] DABRINA D D, KEVIN D P, THOMAS A. Cahill effects of indoor pyrotechnic displays on the air quality in the houston astrodome[J]. Journal of the Air&Waste Management Association, 1999,49: 156 – 160.